

09/601109

528 Rec'd PCT/PTO 24 JUL 2000

Atty. Docket No.: 15675.P326  
Express Mail #: EM560648034US

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In Re the application of:

Andre Leycuras

For: CHEMICAL VAPOR DEPOSITION REACTOR AND PROCESS

REQUEST FOR PRIORITY

Hon. Commissioner of  
Patents and Trademarks  
Washington, D.C. 20231

Dear Sir:

Applicant respectfully requests a convention priority for the above-captioned application,  
namely French Patent Application No. 98/14831 filed November 25, 1998 and French Patent  
Application No. 99/05840 filed May 7, 1999.

Respectfully submitted,

BLAKELY, SOKOLOFF, TAYLOR & ZAFMAN

Dated: 7/24/2000

By: 

Eric S. Hyman Reg. No. 30,139

12400 Wilshire Boulevard  
Seventh Floor  
Los Angeles, California 90025  
(310) 207-3800

PC1108194

INPI

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

REC'D 06 DEC 1999

WIPO

PCT

FR 99 / 2909

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

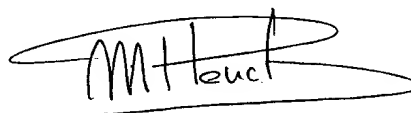
**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED  
BUT NOT IN COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 19 OCT. 1999

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets



Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE

26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS Cédex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04  
Télécopie : 01 42 93 59 30



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

<p>DATE DE REMISE DES PIÈCES <b>07.MAI 1999</b></p> <p>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL <b>99 05840</b></p> <p>DÉPARTEMENT DE DÉPÔT <b>75</b></p> <p>DATE DE DÉPÔT <b>07 MAI 1999</b></p>		<p>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</p> <p><b>CABINET REGIMBEAU</b> <b>26, Avenue Kléber</b> <b>75116 PARIS</b></p>					
<p>2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> demande divisionnaire</p> <p><input type="checkbox"/> certificat d'utilité <input type="checkbox"/> transformation d'une demande de brevet européen</p> <p style="text-align: center;">demande initiale</p> <p><input type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> certificat d'utilité n°</p> <p>Établissement du rapport de recherche <input type="checkbox"/> différé <input checked="" type="checkbox"/> immédiat</p> <p>Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance <input type="checkbox"/> oui <input type="checkbox"/> non</p> <p>Titre de l'invention (200 caractères maximum)</p> <p><b>Procédé de croissance cristalline sur substrat et réacteur pour sa mise en oeuvre</b></p>		<p>n° du pouvoir permanent <b>237209 D17574 FFR</b> références du correspondant <b>45 00 92 02</b> téléphone</p> <p>date</p>					
<p>3 DEMANDEUR (S) n° SIREN</p> <p>Norm et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination</p> <p><b>CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CHRS)</b></p>		<p>code APE-NAF</p> <p>Forme juridique</p> <p><b>ETABLISSEMENT PUBLIC A CARACTERE SCIENTIFIQUE ET TECHNO...</b></p>					
<p>Nationalité (s) <b>Française</b></p> <p>Adresse (s) complète (s)</p> <p><b>3, rue Michel Ange 75794 PARIS CEDEX 16</b></p>		<p>Pays</p> <p><b>FR</b></p>					
En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre <input type="checkbox"/>							
<p>4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée</p>							
<p>5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES <input type="checkbox"/> requise pour la 1ère fois <input type="checkbox"/> requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission</p>							
<p>6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE</p> <table style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 33%;">pays d'origine</td> <td style="width: 33%;">numéro</td> <td style="width: 33%;">date de dépôt</td> <td style="width: 33%;">nature de la demande</td> </tr> </table> <p><b>Bénéfice de la date de dépôt de la demande de brevet FR n° 98 14831 du 25/11/1998 (Art. L. 612-3 du Code de la Propriété Intellectuelle)</b></p>				pays d'origine	numéro	date de dépôt	nature de la demande
pays d'origine	numéro	date de dépôt	nature de la demande				
<p>7 DIVISIONS antérieures à la présente demande</p> <table style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%;">n°</td> <td style="width: 50%;">date</td> </tr> </table>				n°	date		
n°	date						
<p>8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (nom et qualité du signataire)</p> <p><b>1 92-1234</b></p>		<p>SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION SIGNATURE APRES ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI</p>					

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DEPARTEMENT DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg

75800 Paris Cédex 08

Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

99 05840

TITRE DE L'INVENTION : **Procédé de croissance cristalline sur substrat et réacteur pour sa mise en oeuvre**

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS)  
3, rue Michel Ange 75794 PARIS CEDEX 16**

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

**LEYCURAS André  
11, place de Provence, B108  
06560 Valbonne, FR**

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

7 mai 1999

**CABINET REGIMBEAU**



92-1234

L'invention concerne le domaine des procédés de dépôt de couches  
5 minces et de croissance cristalline de matériaux sur un substrat. L'invention  
concerne aussi un réacteur pour la mise en œuvre de ce procédé.

Par exemple, il peut s'agir d'un procédé de croissance de composés  
binaires. Certains composés binaires n'existent pas à l'état liquide et on ne  
dispose pas non plus de grands cristaux de ces composés permettant une  
10 croissance par homoépitaxie. C'est le cas notamment du carbure de silicium  
(SiC) et du nitrure d'aluminium (AlN).

Pour le SiC en particulier, des cristaux sont obtenus par la méthode  
Acheson, puis ils servent de germes pour les faire croître par la méthode  
Lely. Les cristaux ainsi obtenus sont de très bonne qualité cristalline mais  
15 typiquement leurs dimensions sont de l'ordre d'un centimètre. Ils sont trop  
petits pour une exploitation industrielle, il faut donc une méthode de  
croissance capable de les faire pousser jusqu'à 5 à 10 cm. La méthode dite  
de Lely modifiée est actuellement la seule méthode industrielle de  
production de SiC sous les polytypes 6H ou 4H. Elle consiste à sublimer  
20 une charge de SiC granulaire à 2300°C et à la condenser sur un germe  
placé au dessus à 2100°C. Elle n'est pas sans inconvénients surtout à  
cause de la température à laquelle la croissance doit être faite : 2300°C.  
L'équipement pour monter à ces températures est très onéreux et les  
difficultés rencontrées pour augmenter la taille des cristaux sont très  
25 grandes. Par ailleurs, les cristaux obtenus par cette méthode présentent  
des microcanaux nuisibles pour la réalisation de grands composants de  
puissance.

La croissance cristalline de cristaux de SiC par un dépôt chimique en  
phase vapeur (dite CVD, acronyme anglosaxon de Chemical Vapour  
30 Deposition) à haute température et la croissance en phase liquide donnent  
des vitesses de croissance élevées mais ne permettent pas de faire croître,  
latéralement, c'est à dire principalement dans le plan du dépôt, des cristaux  
dont les dimensions dans ce plan sont satisfaisantes.

Il existe aussi une méthode CVD « basse température » pour la croissance du SiC, qui permet de faire croître du SiC sur des substrats de silicium de très grandes dimensions, mais la qualité des couches en résultant est très insuffisante pour la fabrication de composants  
5 électroniques à cause de la présence d'une grande densité de dislocations dues au désaccord de maille cristalline entre la couche et le substrat.

La situation pour l'AlN est encore moins favorable puisqu'il n'existe pas de fournisseur de cristaux de ce matériau.

Un but de la présente invention est de fournir un procédé et un  
10 réacteur permettant d'améliorer la qualité cristalline de cristaux obtenus par croissance à partir d'une phase liquide sur un substrat.

Ce but est atteint grâce au procédé selon l'invention qui est un procédé de croissance cristalline d'un matériau, sur un premier matériau solide, à partir d'un matériau en fusion sur le premier matériau solide,  
15 caractérisé par le fait qu'il comprend une étape consistant à imposer un gradient de température dans la direction perpendiculaire à la surface libre du matériau en fusion.

L'invention concerne aussi un réacteur de croissance cristalline pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention, caractérisé par le fait qu'il  
20 comprend des moyens de chauffage permettant de générer un gradient de température, perpendiculairement à la surface libre du matériau en fusion.

En effet, la présence d'un gradient de température permet d'obtenir une croissance par pointes s'étendant dans la direction du gradient, plutôt qu'une croissance bidimensionnelle parallèlement au plan du premier  
25 matériau.

Cette croissance par pointes permet de réduire la densité de dislocations généralement importante, du fait que le premier matériau présente lui-même beaucoup de dislocations, par exemple à cause d'un désaccord de maille entre le premier matériau et le substrat sur lequel le  
30 premier matériau est hétéroépitaxié, alors que vers l'extrémité des pointes, qui se trouve dans le liquide, à l'opposé de la surface du premier matériau, il y a relaxation des contraintes, ce qui entraîne une légère diminution du nombre de dislocations, mais même à densité de dislocations constante, du



fait de la petite surface de chaque pointe, celle-ci ne présente que peu de dislocations.

Avantageusement, le procédé selon l'invention comprend une étape consistant à inverser le sens du gradient de température.

5        Ainsi, lorsque ces pointes ont atteint une dizaine de micromètres de haut, une inversion du gradient de température provoque une croissance latérale à partir du sommet de ces pointes. Les dislocations qui étaient très nombreuses à la surface du premier matériau sont peu nombreuses au  
10        sommet des pointes et très rares dans les cristaux qui ont poussé latéralement. Ces cristaux sont parfaitement orientés les uns par rapport aux autres et coalescent pour former un seul monocristal de très haute qualité cristalline quand l'épaisseur devient suffisamment grande. Le diamètre maximum du monocristal est lié au diamètre maximum du substrat de départ, par exemple 300 millimètres dans le cas de SiC/Si.

15        D'autres intérêts, buts et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui suit.

L'invention sera aussi mieux comprise à l'aide des références aux dessins sur lesquels :

20        - la figure 1 est une représentation schématique de différentes étapes d'un exemple de mise en œuvre du procédé selon l'invention ;

- la figure 2 est une représentation schématique des différentes étapes d'un autre exemple de mise en œuvre d'un procédé selon l'invention ;

25        - la figure 3 est une représentation schématique en coupe médiane et longitudinale d'un exemple de réacteur conforme à la présente invention ;

- la figure 4 est une représentation en perspective éclatée de l'agencement des premiers moyens de chauffage et du conduit, entrant dans la composition du réacteur représenté sur la figure 3 ;

30        - la figure 5 est une vue en élévation de dessus d'une pièce permettant de maintenir le conduit à l'intérieur de l'enceinte d'un réacteur représenté sur la figure 3 ; et

- la figure 6 est une représentation schématique en coupe médiane et longitudinale d'un autre exemple de réacteur conforme à la présente invention.

Selon un premier exemple de mise en œuvre du procédé selon  
5 l'invention, représenté sur la figure 1, celui-ci comprend :

- une étape (a) de croissance d'un premier matériau 100 sur un substrat, constitué d'un deuxième matériau 200 (figure 1A) ;
- une étape (b) consistant à placer horizontalement le substrat, avec le premier matériau 100 en dessous du deuxième matériau 200, dans un creuset 300 (figure 1B) ;
- 10 - une étape (c) consistant à porter le deuxième matériau 200 à la fusion, sous flux de gaz neutre à pression élevée, en conservant le premier matériau 100 à l'état solide, le deuxième matériau correspondant alors dans l'état fondu, à la référence 600 ;
- 15 - une étape (d) consistant à établir un gradient de température tel que l'interface entre le premier matériau 100 et le deuxième matériau en fusion 600, soit à une température plus élevée que la température de la surface libre du deuxième matériau en fusion 600, et à rajouter au flux de gaz neutre balayant la surface du deuxième matériau en fusion 600, un gaz précurseur dont au moins une première espèce atomique participe, avec au moins une deuxième espèce atomique provenant du deuxième matériau en fusion 600, à la croissance d'un quatrième matériau 500, cette croissance s'effectuant par pointes de quatrième matériau 500, en continuité cristalline avec le premier matériau 100 (fig. 1C), à partir de l'interface du premier matériau 100 et du deuxième matériau en fusion 600 ;
- 20 - une étape (e) consistant à inverser le sens du gradient de température ; et
- 25 - une étape (f) consistant à faire croître latéralement, dans un plan principalement parallèle à la surface libre du deuxième matériau en fusion 600, des cristaux à partir des germes de croissance que constituent les pointes (figure 1D).
- 30

Au cours de l'étape (a), une couche mince monocristalline du premier matériau 100 est déposée sur un substrat d'un deuxième matériau 200 par une méthode classique de dépôt, connue de l'homme du métier, par exemple un dépôt chimique en phase vapeur.

5 Pour l'exemple ici décrit, le substrat constitué du deuxième matériau 200 est du silicium monocristallin et le premier matériau 100 est du carbure de silicium. La couche monocristalline de carbure de silicium obtenue a une forte densité de dislocations du fait du désaccord de paramètres cristallins entre le silicium et le carbure de silicium.

10 Au cours de l'étape (b), le substrat et la couche déposée dessus sont placés, couche sous substrat, horizontalement dans un réacteur spécial à gradient de température vertical contrôlé et sans gradient horizontal. La hauteur du creuset 300 est telle que lors de la fusion du substrat de silicium, le liquide ne dépasse pas le bord du creuset 300. Cette condition permet de  
15 limiter les fuites de liquide en cas de rupture des bords verticaux de la couche du premier matériau 100 qui est à la fois creuset et germe de croissance.

Après les opérations habituelles de mise en route du réacteur, un gaz vecteur neutre (par exemple de l'argon) est introduit dans le réacteur,  
20 de préférence à une pression égale à la pression atmosphérique ou plus, pour limiter l'évaporation physique ou réactive du liquide constitué du deuxième matériau en fusion 600, sous un débit suffisant pour assurer une concentration quasi uniforme de gaz précurseur sur tout le substrat.

Au cours de l'étape (c), la température est élevée au dessus du point  
25 de fusion du deuxième matériau 200, ici le silicium, en assurant une température sur la surface libre du deuxième matériau en fusion 600 inférieure à celle de l'interface entre le premier matériau 100 et le deuxième matériau en fusion 600.

L'épaisseur du deuxième matériau en fusion 600 au dessus du  
30 premier matériau 100 est avantageusement de l'ordre de la centaine ou de quelques centaines de micromètres, ou même de plusieurs millimètres.

Au cours de l'étape (d), un gaz précurseur (par exemple le propane pour SiC) est mélangé au gaz vecteur. Le gaz précurseur se décompose à

la surface du deuxième matériau en fusion 600 et la première espèce atomique qu'il apporte, ici le carbone, diffuse vers l'interface entre les pointes cristallines et le deuxième matériau en fusion 600 (Si) pour participer à la croissance du quatrième matériau 500, ici le même que le premier matériau 100, c'est-à-dire le carbure de silicium. Les autres composants du gaz précurseur sont évacués par le gaz vecteur vers la sortie du réacteur.

Au cours de l'étape (d), il y a croissance des pointes cristallines du quatrième matériau 500 sur la couche du premier matériau 100, dans le deuxième matériau en fusion 600. La limite supérieure de la pression partielle du gaz précurseur qui ne doit pas être atteinte est celle qui provoquerait la formation d'une couche continue du quatrième matériau 500 en surface du deuxième matériau en fusion 600, ce qui aurait pour effet de bloquer instantanément toute croissance. Cette pression partielle limite dépend de la température du deuxième matériau en fusion 600, elle est typiquement de 1000 Pascal.

Les pointes cristallines, dans les conditions définies ci-dessus, sont assez régulièrement espacées et réparties.

L'étape (e) est démarrée lorsque les pointes cristallines ont atteint une hauteur de 10 micromètres environ. Elle consiste à inverser le sens du gradient de température, c'est à dire que la surface libre du deuxième matériau en fusion 600 est portée à une température supérieure à celle de l'interface entre le deuxième matériau en fusion 600 et le premier matériau 100, tous les autres paramètres restant identiques. Ceci provoque une croissance latérale du quatrième matériau 500, ici le SiC, à partir du sommet des pointes cristallines, que l'on poursuit au cours de l'étape (f).

L'étape (f) est poursuivie jusqu'à ce que les cristaux coalescent en une couche épaisse monocristalline.

On obtient finalement une couche complète 700 de quatrième matériau (SiC) par coalescence de tous les microcristaux qui ont poussé latéralement à partir des sommets des pointes cristallines.

Pour obtenir une couche plus épaisse, après épuisement du deuxième matériau en fusion 600, il est possible de refroidir le réacteur et

de procéder à une étape (g) consistant à remettre une charge du deuxième matériau 200 sur le quatrième matériau 500 pour en poursuivre la croissance en épaisseur. Ainsi, pour l'exemple ici décrit, une charge de silicium est déposée sur la couche 700. On reprend alors la croissance en portant le deuxième matériau en fusion 600 et en balayant sa surface comme à l'étape (f), c'est à dire sans passer par une nouvelle étape de formation de pointes cristallines.

La vitesse de croissance du quatrième matériau 500, typique ainsi obtenue est de plusieurs dizaines de micromètres par heure.

10 Selon un deuxième exemple de mise en œuvre du procédé selon l'invention, représenté sur la figure 200, celui-ci comprend :

- une étape (a') équivalente à l'étape (a) déjà décrite (figure 2A) ;
- une étape (b') consistant à placer horizontalement le substrat dans un creuset 300, avec le premier matériau 100 au-dessus du deuxième matériau 200 et un troisième matériau 400 sur le premier (figure 2B) ;
- 15 - une étape (c') consistant à porter le troisième matériau 400 en fusion en conservant le premier matériau 100 à l'état solide ; et
- des étapes (d'), (e'), (f'), et éventuellement (g') respectivement équivalente aux étapes (d), (e), (f), et (g) déjà décrites.

20 Dans le cas de la croissance du nitrure d'aluminium AlN par le procédé selon l'invention, les premier 100 et quatrième 500 matériaux sont du nitrure d'aluminium, le deuxième matériau 200 est du saphir, le troisième matériau 400 est de l'aluminium (Al).

Ainsi, du nitrure d'aluminium est déposé sur du saphir, au cours de l'étape (a'). Le substrat de saphir est placé dans le creuset 300 avec le nitrure d'aluminium sur le dessus, au cours de l'étape (b'). De l'aluminium est porté à l'état liquide sur le nitrure d'aluminium au cours de l'étape (c').

L'ammoniaque ou l'azote sont utilisés comme gaz précurseurs en mélange avec un gaz vecteur, pour fournir l'azote, comme première espèce atomique, au cours de l'étape (d'). Le reste du procédé est équivalent à celui déjà décrit.

La présente invention permet de réaliser des tranches de SiC sans microcanaux, par exemple sous les polytypes 3C et 6H, de grands

diamètres (jusqu'à 200 mm et plus), à une température de 1500°C au lieu de 2300°C, dans un réacteur bon marché en investissement et en coût de fonctionnement.

Le procédé selon l'invention ici illustré avec SiC et AlN peut être mis en œuvre pour la croissance d'autres composés binaires, ainsi que des composés ternaires, etc.

Un exemple non limitatif de réacteur selon l'invention est représenté à la figure 3. Ce réacteur 1 comprend une enceinte 2 constituée d'un tube 3, d'un premier obturateur 4 situé à l'une des extrémités de ce tube 3, et d'une croix de sortie 5 située à l'extrémité opposée du tube 3, par rapport à l'obturateur 4. L'ensemble du réacteur 1 est étanche et peut éventuellement résister à une pression de quelques MPa. L'étanchéité du réacteur 1 est assurée par des joints 32, 33.

L'axe du tube 3 est à l'horizontal. A l'intérieur du tube 3 est disposé un conduit 6 coaxial à celui-ci. A l'extérieur du tube 3 sont disposés des moyens de refroidissement 11 aptes à refroidir le tube 3. Le tube 3 est avantageusement un cylindre en acier inoxydable.

La croix de sortie 5 comporte deux orifices radialement opposés dans la direction verticale. L'orifice inférieur de cette croix de sortie 5 débouche sur une pompe et un régulateur de pression non représentés sur la figure 3. L'orifice supérieur de la croix de sortie 5 est obturé hermétiquement par un deuxième obturateur 26. La croix de sortie 5 possède en outre un orifice longitudinalement opposé au tube 3. Cet orifice est obturé par un troisième obturateur 27 perpendiculaire à l'axe du tube 3. Ce troisième obturateur 27 comporte une porte hermétique 28 permettant d'introduire ou d'extraire des substrats 10 du réacteur 1. Le troisième obturateur 27 comporte aussi des guides 30, 31. Ces guides 30, 31 sont perpendiculaires au plan de l'obturateur 27 et sont fixés solidairement à celui-ci. Ces guides 30, 31 servent à guider horizontalement un manipulateur non représenté sur les figures. Le troisième obturateur 27 comporte aussi des passages pour des premières amenées de courant 22, 23. Les parties des premières amenées de courant 22, 23, situées vers l'intérieur de l'enceinte 2, sont munies de connecteurs 24, 25.

Un conduit 6 est positionné et maintenu dans le tube 3 grâce à deux éléments de positionnement 18, 19, ainsi que des moyens de fixation 35 du conduit 6 sur le premier obturateur 4.

Comme représenté sur la figure 4, le conduit 6 a une forme de tube à section transversale rectangulaire, présentant un rétrécissement 36 à une extrémité de celui-ci. Ce conduit 6 comporte deux plaques pour former les parois inférieure 37 et supérieure 38. Les parois inférieure 37 et supérieure 38 du conduit 6 sont horizontales et parallèles. Des parois latérales 39, 40 joignent les bords longitudinaux des parois inférieure 37 et supérieure 38 pour fermer le conduit 6 longitudinalement. L'extrémité du conduit 6 située du côté du rétrécissement 36 a une section transverse carrée. Elle est munie d'une plaque support 41. Cette plaque support 41 présente une ouverture en vis-à-vis de l'embouchure du conduit 6 située du côté du rétrécissement 36. La plaque support 41 présente aussi des trous pour permettre la fixation du conduit 6 sur le premier obturateur 4, grâce aux moyens de fixation 35. Lorsque le conduit 6 est fixé sur le premier obturateur 4, l'embouchure du conduit 6 située du côté du rétrécissement 36 et l'ouverture dans la plaque support 41 se trouvent en vis-à-vis d'une entrée de gaz 7. Le conduit 6 est raccordé de manière étanche au premier obturateur 4, au niveau de l'entrée de gaz 7. La jonction étanche du conduit 6 sur le premier obturateur 4 est assurée par serrage d'un joint de graphite par exemple, grâce aux moyens de fixation 35.

Préférentiellement, le conduit 6 est dans un matériau qui est à la fois bon conducteur thermique, très réfractaire, très stable chimiquement et qui a une faible tension de vapeur aux températures d'utilisation.

Avantageusement, un dépôt préalable du matériau destiné à être déposé sur un substrat 10 dans ce réacteur 1, est réalisé sur la face interne des parois 37, 38, 39, 40 du conduit 6, afin de minimiser la diffusion d'éventuels produits de dégazage pendant le fonctionnement normal du réacteur 1.

Avantageusement encore, ce matériau a une bonne tenue mécanique pour tolérer une faible épaisseur des parois 37, 38, 39, 40 du

conduit 6. La faible épaisseur de ces parois 37, 38, 39, 40 permet de minimiser les pertes par conduction thermique et l'inertie thermique.

Le matériau constitutif du conduit 6 est avantageusement du nitrure de bore ou du graphite.

5        A titre d'exemple, l'épaisseur des parois du conduit 6 est inférieure ou égale à environ 1 mm ; la hauteur interne du conduit 6 est préférentiellement de 20 à 40 mm ; la largeur du conduit 6 est égale à la largeur d'un substrat 10 ou à la somme des largeurs des substrats 10 traités au cours d'un même dépôt, plus environ 1 cm.

10        La partie du conduit 6 correspondant au rétrécissement 36, correspond à environ 1/5 de la longueur totale du conduit 6. La longueur de la partie à section constante du conduit 6 est égale à environ cinq fois le diamètre ou la longueur du plus grand substrat 10 que l'on veut utiliser ou cinq fois la somme des diamètres ou longueurs des substrats 10 sur  
15        lesquels un dépôt peut être effectué au cours de la même opération. Cette longueur correspondant au diamètre ou à la longueur d'un substrat ou à la somme des longueurs ou des diamètres des substrats, est appelée longueur de la zone de dépôt.

Avantageusement, le réacteur 1 est muni de premiers 8 et  
20        deuxièmes 9 moyens de chauffage, disposés au niveau de la zone de dépôt et situés de part et d'autre du plan du substrat 10.

Avantageusement, ces premiers 8 et deuxièmes 9 moyens de chauffage sont constitués d'éléments résistifs.

Chaque élément résistif correspondant respectivement aux premiers  
25        8 ou aux deuxièmes 9 moyens de chauffage est constitué d'un ruban disposé à plat, parallèlement aux parois inférieure 37 et supérieure 38 du conduit 6 (fig. 4). Ce ruban a une géométrie adaptée pour que, dans la zone de dépôt, les écarts à la température moyenne, sur la surface du substrat 10 destinée au dépôt, soient minimisés. Préférentiellement encore, ces  
30        écarts sont inférieurs à 3°C. Préférentiellement, chaque élément résistif a une dimension dans la direction parallèle à la largeur du conduit 6 qui est approximativement égale à cette dernière. La dimension de chaque élément résistif dans la direction parallèle à la longueur du conduit 6 est environ



égale à deux fois la longueur de la zone de dépôt. Ceci pour optimiser l'uniformité du champ de température dans la zone de dépôt. Préférentiellement, chaque ruban d'un élément résistif est constitué de bandes parallèles les unes aux autres, dans la direction longitudinale du tube 3, jointes deux à deux alternativement à l'une ou l'autre de leurs extrémités, de manière à former une géométrie en zigzag. D'autres géométries sont envisageables, telles des géométries en spirale.

L'espace entre les bandes est suffisant pour éviter un arc ou un court circuit, mais est suffisamment faible aussi pour conserver une homogénéité du champ de température acceptable. Préférentiellement, les moyens de chauffage 8, 9 sont alimentés sous une tension inférieure ou égale à 120 volts.

Avantageusement, les éléments résistifs sont réalisés dans un matériau conducteur et réfractaire à très faible tension de vapeur aux températures d'utilisation. Ce matériau peut être par exemple du graphite, du tantale, du tungstène, etc.

Les premiers 8 et deuxièmes 9 moyens de chauffage sont alimentés en courant indépendamment l'un de l'autre, de manière à pouvoir être portés à des températures différentes.

Les premiers 8 ou les deuxièmes 9 moyens de chauffage sont respectivement appliqués au contact des parois inférieure 37 et supérieure 38, à l'extérieur du conduit 6, au niveau de la zone de dépôt. Les premiers 8 et les deuxièmes 9 moyens de chauffage sont maintenus plaqués contre les parois inférieure 37 et supérieure 38 par les plaques de maintien 12, 13 électriquement isolantes et thermiquement conductrices. Ces plaques de maintien 12, 13 peuvent être en nitrure de bore et faire 1 mm d'épaisseur environ. Elles peuvent aussi comporter des fourreaux en nitrure de bore destinés à recevoir des thermocouples. Ces thermocouples (non représentés) servent à mesurer la température du conduit 6, à la réguler et à en contrôler l'homogénéité dans la zone de dépôt.

Lorsque le conduit 6 est en graphite, c'est à dire lorsqu'il est conducteur, les premiers 8 et deuxièmes 9 moyens de chauffage peuvent être en graphite rigide. Ils sont alors isolés électriquement du conduit 6 par

des cales, par exemple en nitrure de bore, qui les écartent du conduit 6 de quelques millimètres. Ces cales peuvent être fixées aux extrémités des premiers 8 et deuxièmes 9 moyens de chauffage et donc ne pas être trop chauffées. Une ou plusieurs gaines en graphite ou en nitrure de bore  
5 peuvent être fixées sur les faces du conduit 6 pour recevoir des thermocouples eux-mêmes isolés dans des gaines réfractaires et isolantes électriquement.

Comme on l'a représenté à la figure 4, les premiers 8 et deuxièmes 9 moyens de chauffage, ainsi que les plaques de maintien 12, 13 sont  
10 maintenues ensemble et contre le conduit 6 grâce à des cages 16, 17. Chaque cage 16, 17 est constituée de deux demi-disques parallèles l'un à l'autre et reliés entre eux par des tiges qui leur sont perpendiculaires. Le diamètre des disques, constitués de deux demi-disques, correspond  
15 approximativement au diamètre interne du tube 3. La partie curviligne des deux demi-disques est placée au contact de la face interne du tube 3, tandis que leur bord rectiligne est dans un plan horizontal. Chaque bord rectiligne de chaque demi-disque comprend des encoches aptes à accueillir une plaque de maintien 12 ou 13, les premiers 8 ou les deuxièmes 9 moyens de chauffage, ainsi que la moitié de la hauteur du conduit 6.

20 L'encombrement de ces cages 16, 17 dans la direction parallèle à l'axe longitudinal du conduit 6 correspond approximativement à la longueur des premiers 8 ou deuxièmes 9 moyens de chauffage, dans cette direction.

Ces cages 16, 17 sont placées approximativement au milieu du conduit 6, considéré dans sa direction longitudinale.

25 Des écrans thermiques 14, 15 entourent le conduit 6 et les premiers 8 et deuxièmes 9 moyens de chauffage, à l'extérieur de ces derniers. Plus précisément, des écrans thermiques 15 sont situés entre la paroi interne du tube 3 et la partie curviligne des demi-disques constitutifs des cages 16, 17 et d'autres écrans thermiques 15 sont placés entre les plaques de maintien  
30 12, 13 et les précédents 15. Ces écrans thermiques 14, 15 sont composés de deux ou trois feuilles fines en métal réfléchissant et réfractaire tel que le tantale, le molybdène, etc. Ils tapissent la face interne du tube 3, de manière concentrique, autour de la zone de chauffage.

Les demi-disques des cages 16, 17 sont constitués dans un matériau isolant électriquement et thermiquement. Ainsi les écrans thermiques 14, 15 sont isolés électriquement et thermiquement des moyens de chauffage 8, 9.

L'ensemble constitué par le conduit 6, les premiers 8 et deuxièmes 9  
5 moyens de chauffage, les plaques de maintien 12, 13, les cages 16, 17 qui maintiennent ensemble tous ces éléments, ainsi que les écrans thermiques 14, 15, est placé dans le tube 3.

Avantageusement, deux disques 18, 19 sont placés entre les cages 16, 17 et la croix de sortie 5, perpendiculairement à l'axe du tube 3.

10 Comme représenté à la figure 5, ces disques 18, 19 sont munis d'une ouverture centrale rectangulaire dont la superficie correspond approximativement à la section transversale du conduit 6, de manière à pouvoir enfiler ces disques 18, 19 sur ce conduit 6. Ces disques 18, 19 comportent aussi des trous périphériques à l'ouverture centrale, destinés au  
15 passage de deuxièmes amenées de courant 20, 21, et de fils des thermocouples. L'un 19 de ces disques 18, 19 est placé dans la croix de sortie 5. L'autre 18 de ces disques 18, 19 est placé entre le disque 19 et les cages 16, 17. Ces disques 18, 19 ont à la fois pour rôle de maintenir le conduit 6, des deuxièmes amenées de courant 20, 21 et les fils des  
20 thermocouples ainsi que celui de limiter les échanges gazeux entre l'intérieur du conduit 6 et l'espace situé entre le conduit 6 et le tube 3. Toutefois, les disques 18, 19 doivent permettre un passage des gaz entre l'espace intérieur du conduit 6 et l'espace situé entre le conduit 6 et le tube 3, de manière à ce que la pression soit équilibrée de part et d'autre des  
25 parois 37, 38, 39, 40. En équilibrant ainsi la pression de part et d'autre des parois 37, 38, 39, 40, il est permis de réaliser ces dernières avec une faible épaisseur.

Les disques 18, 19 peuvent être constitués d'un matériau isolant électriquement et thermiquement mais pas nécessairement très réfractaire.

30 Les paires des deuxièmes amenées de courant 20, 21 sont connectées aux premières amenées de courant 22, 23 grâce aux connecteurs 24, 25.

La porte hermétique 28 couvre une ouverture dont la largeur est approximativement égale à celle du conduit. Cette ouverture est située dans l'axe du conduit 6. Elle permet l'introduction et l'extraction des substrats 10. Les substrats 10 sont avantageusement introduits dans le réacteur 1 grâce à un porte-substrat 29. Préférentiellement, ce porte-substrat 29 est réalisé en nitrure de bore. Le porte-substrat 29 est introduit dans le réacteur 1 par un manipulateur à pinces qui coulisse sur les guides 30, 31. Ce manipulateur est constitué d'un tube fin et rigide coaxial à l'axe du conduit 6, d'une longue tige filetée à l'intérieur de ce tube, solidaire du côté du réacteur 1, de deux éléments de pinces symétriques et articulés autour d'une charnière verticale, l'extrémité extérieure de la tige filetée étant vissée dans un écrou prisonnier tournant librement. En vissant l'écrou, la tige filetée recule et la pince se resserre fermement sur une partie verticale du porte-substrat 29. Le manipulateur peut alors être mu le long des guides 30, 31 pour introduire ou extraire le porte-substrat 29. Une came sur le manipulateur peut être prévue pour permettre de surélever la pince, quand celle-ci vient de saisir le porte-substrat 29, dans sa position à l'intérieur du conduit 6, de manière à ce que celui-ci ne frotte pas la face interne de la paroi 37.

Avant la mise en service du réacteur 1, un dépôt du produit majoritaire auquel est dédié le réacteur 1 est déposé dans le conduit 6 sans substrat 10, ni porte-substrat 29, après un dégazage poussé, à une température supérieure à la température habituelle de dépôt et un balayage par le gaz vecteur. Cette étape peut être suivie par un dépôt analogue sur le porte-substrat 29 sans substrat 10. Le réacteur est alors prêt à l'emploi.

Le procédé et le réacteur selon l'invention peuvent faire l'objet de variantes.

Dans une autre variante de réalisation du réacteur (fig. 6), les amenées de courant 22, 23 et les sorties de thermocouples peuvent avantageusement être situées du même côté que l'entrée des gaz 7. Le chargement et le déchargement des substrats 10 peut alors se faire en désolidarisant le corps du réacteur 3 de la croix 5. Il est alors intéressant de mettre un porte substrat 29 tournant actionné par un passage tournant

étanche et motorisé traversant axialement l'obturateur 27. Cette disposition est particulièrement utile dans les étapes (a) et (a') des procédés décrits ci-dessus.

On a décrit ci-dessus des moyens de chauffage résistifs 8, 9. Ce type  
5 de moyens de chauffage permet de monter à des températures supérieures à 2000°C, avec un faible investissement en matériaux et une consommation d'énergie plus faible qu'avec les procédés et les réacteurs de l'art antérieur. Par exemple, pour atteindre la fusion (1410°C) d'une tranche de silicium de 50 mm de diamètre, sous un flux d'hydrogène de 8 litres par minute, à une  
10 pression de  $5.10^3$  Pascal, une puissance de 3 kW suffit. De même, dans cet environnement, pour monter en température de 500°C à 1400°C, à une vitesse de 100°C par seconde, une ligne de puissance de 7 kW suffit également.

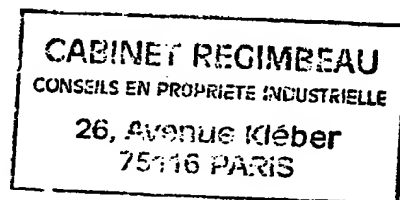
Cependant, il peut être envisagé d'autres types de moyens de  
15 chauffage 8, 9 même si ceux-ci apparaissent moins avantageux, tels des moyens de chauffage par induction, des moyens de chauffage dans lesquels les premiers 8 et deuxièmes moyens de chauffage 9 ne forment qu'un dispositif unique disposé tout autour du conduit 6, etc.

### REVENDICATIONS

1. Procédé de croissance cristalline d'un matériau sur un premier matériau solide (100), à partir d'un matériau en fusion, sur le premier  
5 matériau solide (100), caractérisé par le fait qu'il comprend une étape consistant à imposer un gradient de température dans la direction perpendiculaire à la surface libre du matériau en fusion.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il comprend une étape (a) de croissance du premier matériau (100) sur un  
10 substrat (10), constitué d'un deuxième matériau (200).
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait qu'il comprend une étape (b) consistant à placer horizontalement le substrat (10), avec le premier matériau (100) en dessous du deuxième matériau (200), dans un creuset (300).
- 15 4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait qu'il comprend une étape (b') consistant à placer horizontalement le substrat (10) dans un creuset (300), avec le premier matériau (100) au-dessus du deuxième matériau (200) et un troisième matériau (400) sur le premier.
5. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait qu'il  
20 comprend une étape (c) consistant à porter le deuxième matériau (200) en fusion en conservant le premier matériau (100) à l'état solide.
6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait qu'il comprend l'étape (c') consistant à porter le troisième matériau (400) en fusion en conservant le premier matériau (100) à l'état solide.
- 25 7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'il comprend une étape (e) consistant à inverser le sens du gradient de température.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'il comprend une étape (d, d') dans laquelle le matériau en  
30 fusion est balayé avec un gaz précurseur dont au moins une première espèce atomique participe, avec au moins une deuxième espèce atomique provenant du matériau en fusion, à la croissance d'un quatrième matériau (500).

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait que le quatrième matériau (500) est un composé binaire.
10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé par le fait que le composé binaire est du carbure de silicium.
- 5 11. Procédé selon la revendication 9, caractérisé par le fait que le composé binaire est du nitrure d'aluminium.
12. Procédé selon l'une des revendications 8 à 11, caractérisé par le fait qu'il comprend une étape (d, d') dans laquelle on fait croître des pointes cristallines du quatrième matériau (500) à partir de l'interface du premier
- 10 matériau (100) et du matériau en fusion.
13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé par le fait qu'il comprend une étape (f, f') consistant à faire croître, latéralement, dans un plan principalement parallèle à celui de la surface libre du matériau en fusion, des cristaux à partir des pointes cristallines, en inversant le signe du
- 15 gradient de température.
14. Procédé selon l'une des revendications 8 à 13, caractérisé par le fait qu'il comprend une étape (g, g') consistant à remettre une charge d'un deuxième (200) ou du troisième matériau (400) sur le quatrième matériau (500) pour en poursuivre la croissance en épaisseur.
- 20 15. Procédé selon l'une des revendications 2 à 14, caractérisé par le fait que l'étape (a, a') est réalisée par dépôt chimique en phase vapeur.

ORIGINAL



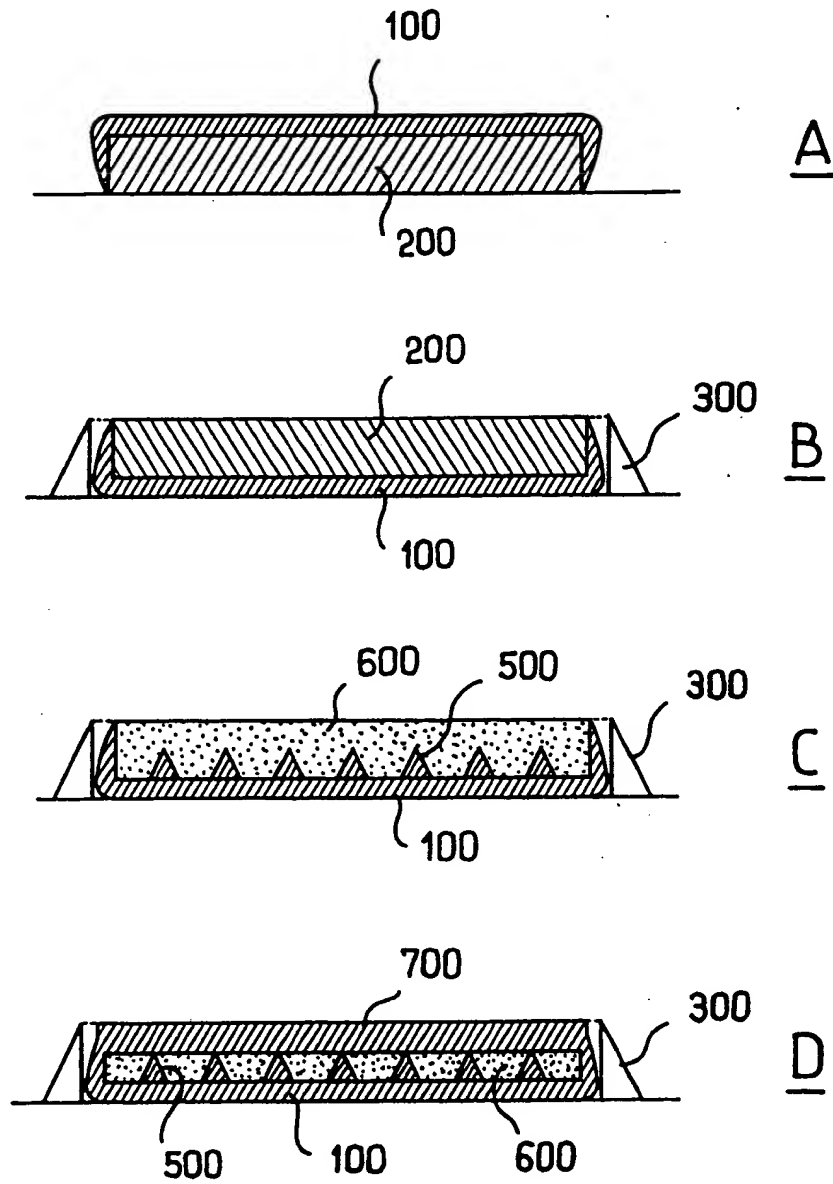


FIG. 1



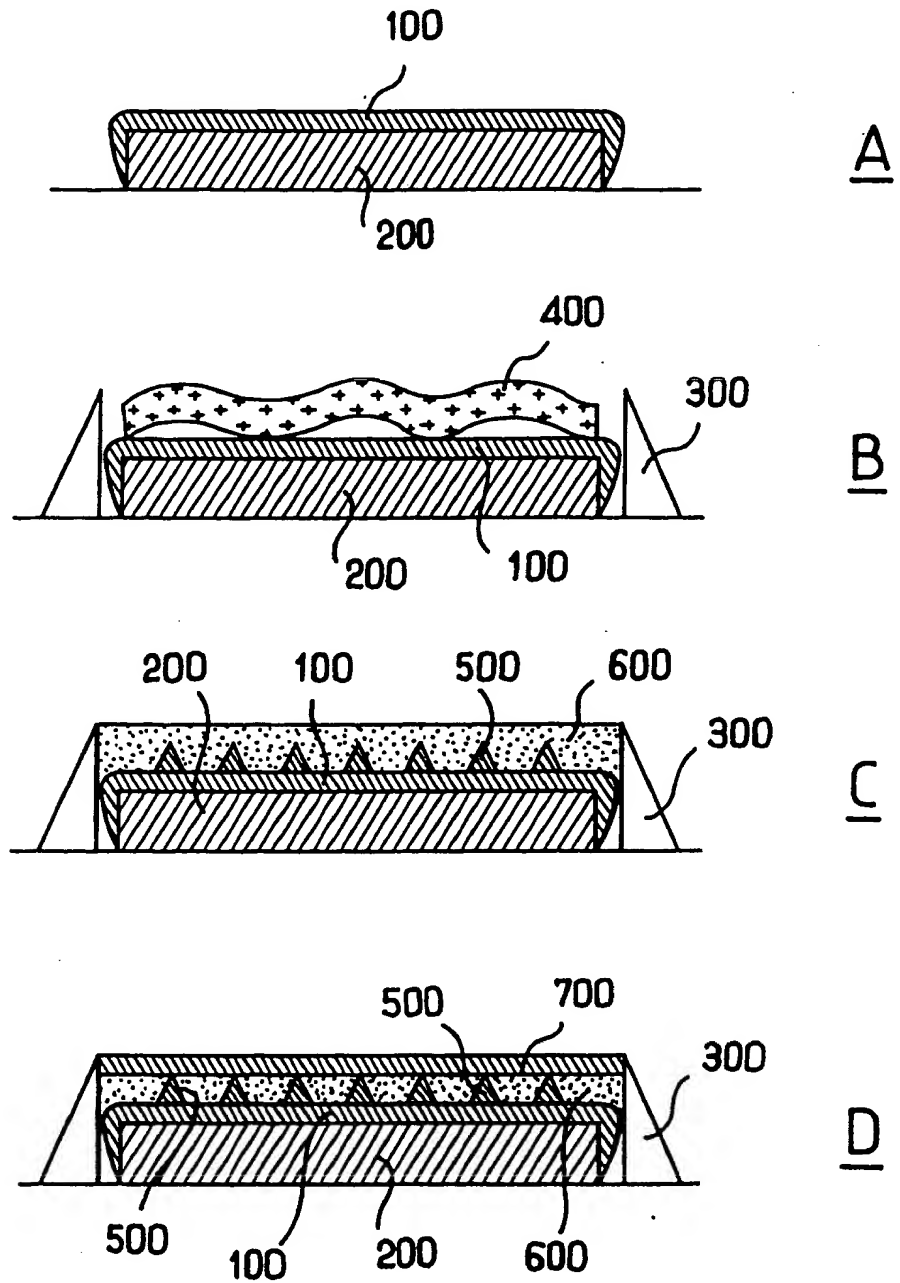


FIG. 2

JABINET RECHERCHES  
ORIGINAL

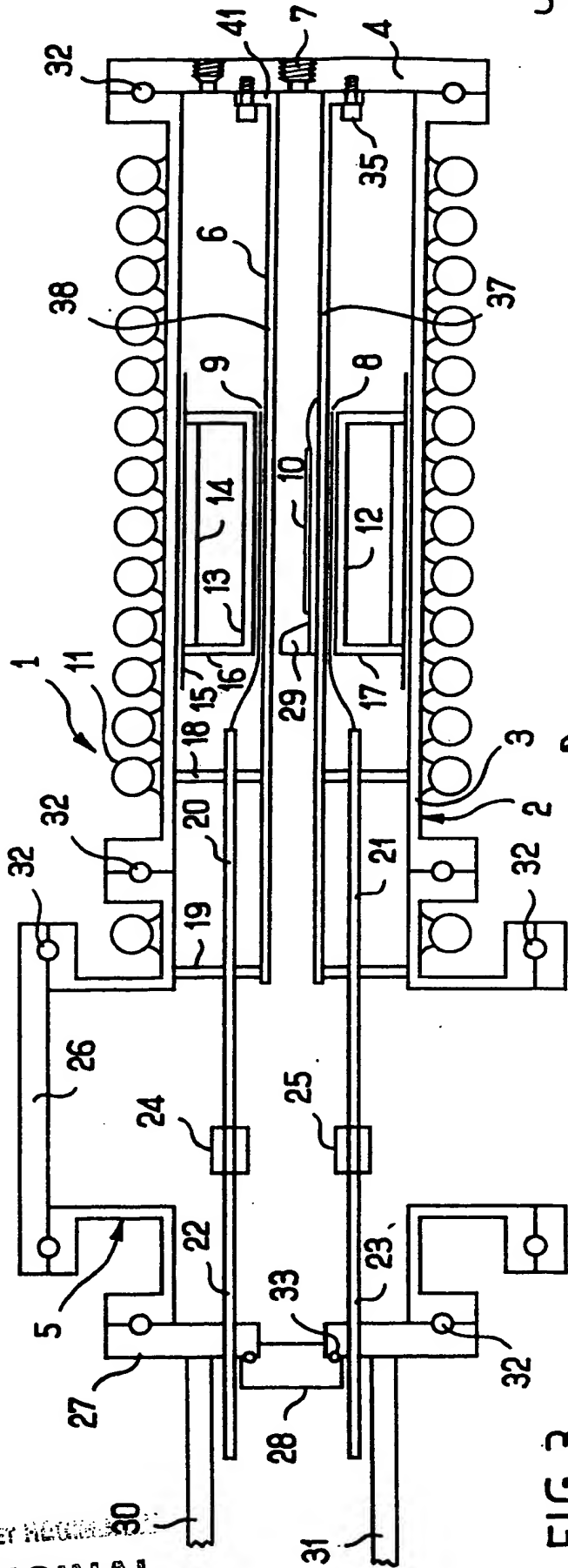


FIG. 3

3 / 4

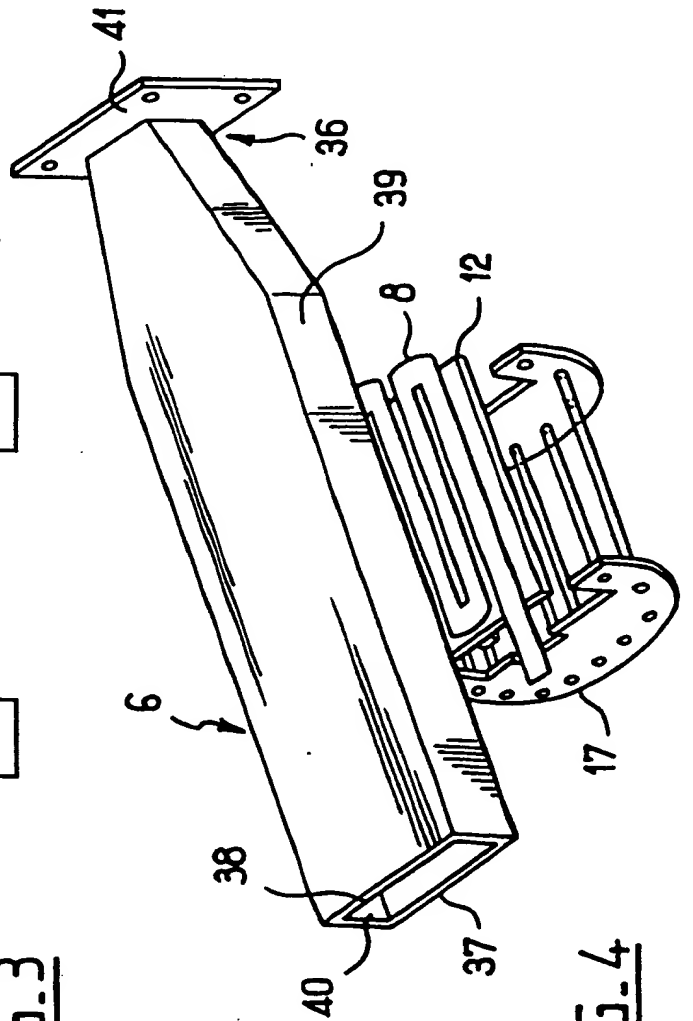


FIG. 4

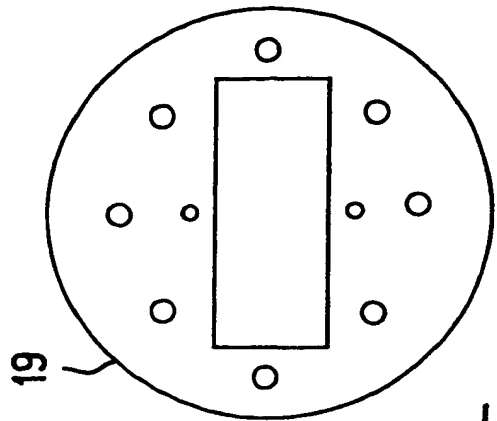


FIG. 5

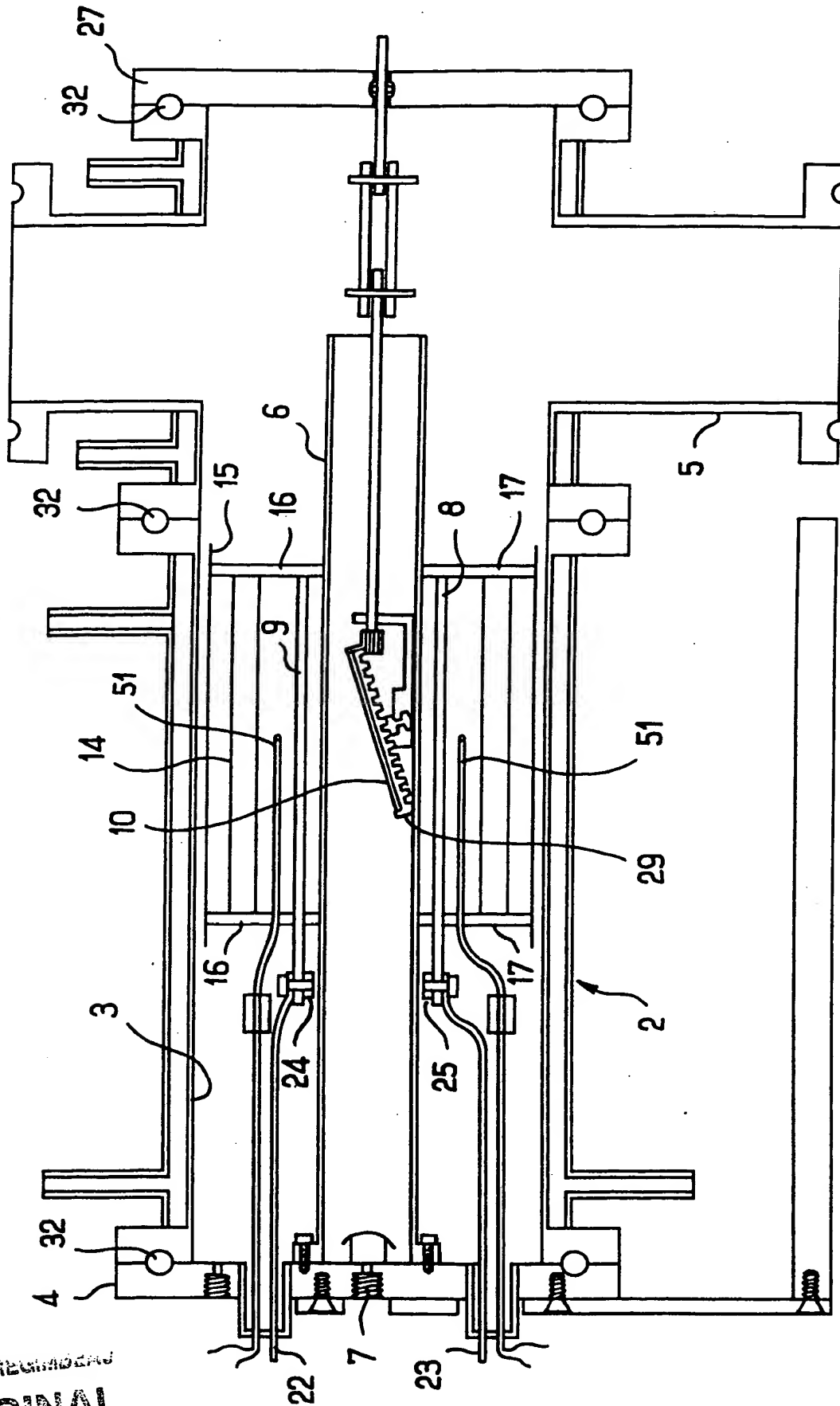


FIG-6

